

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003)

PCT

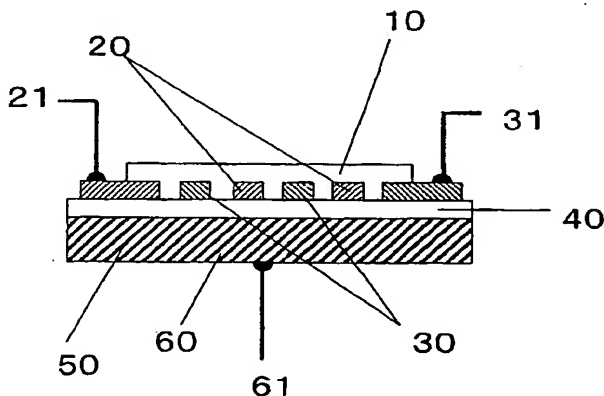
(10) 国際公開番号  
WO 03/029354 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00; 65/00, C08K 3/04, H01L 31/04, 51/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09851
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 25 日 (25.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-295899 2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚本 遼 (TSUKAMOTO, Jun) [JP/JP]; 〒520-0112 滋賀県 大津市 日吉台 1 丁目 2 1 番 1 0 号 Shiga (JP). 真多 淳二 (MATA, Junji) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山 2 丁目 5 番 A 1 2-1 4 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機半導体素材、およびそれを使用した有機半導体素子



(57) Abstract: An organic semiconductor material which comprises a conjugated polymer and carbon nanotubes dispersed therein, the proportion of the carbon nanotubes being 3 wt.% or lower based on the conjugated polymer. The organic semiconductor material, which has a high carrier mobility, can be industrially supplied. A high-performance organic semiconductor element such as an organic thin-film transistor element or organic photovoltaic element can also be provided.

(57) 要約:

本発明は、共役系高分子中にカーボンナノチューブが分散され、カーボンナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し 3 % 以下である有機半導体素材である。本発明により、キャリア移動度の高い有機半導体素材を工業的に供給することができる。また、高性能な、有機薄膜トランジスタ素子、有機光起電力素子等の有機半導体素子を提供することができる。

WO 03/029354 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PC7ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

有機半導体素材、およびそれを使用した有機半導体素子

## 5 技術分野

本発明は、共役系高分子とカーボンナノチューブからなる有機半導体素材、および該有機半導体素材を半導体として用いた有機半導体素子に関する。

## 10 技術背景

共役系高分子は、半導体特性を有することから、従来のシリコンや化合物半導体に替わる半導体素材として注目されている。このような高分子が半導体素材として使用できれば、現在使用されている結晶シリコンや非晶質シリコンなどの無機半導体と比べて、素材の安価さ、素子製造プロセスの簡素さなどからコストの大幅な削減が期待される。また、高温プロセスが不要となり塗布技術や印刷技術を用いて素子が作製できるので、有機フィルム上にも素子作製が可能となり、フレキシブル・ディスプレイの駆動素子やウェアラブル・コンピュータの半導体素子が実現される。

また、現在、光起電力素子には結晶シリコンや非晶質シリコンなどの無機半導体を使用されている。しかし、これらの無機半導体を用いて製造される太陽電池は火力発電や原子力発電などの発電方式と比べて、コストが高いためにまだ十分に普及されていない。コスト高の要因は主として、真空かつ高温下で半導体薄膜を製造するというプロセスにある。したがって、安価な製造方法が開発されれば大幅な低減が可能となり、太陽電池の市場が急激に拡大できることが期待される。

半導体素材には、一般にその素材が有するキャリア（電子または正孔）に高い移動度が要求されるが、共役系高分子では無機結晶半導体や非晶質シリコンと比べて移動度が低いという欠点がある。このため、共役系高分子を用いた電界効果型トランジスタ（Field Effect Transistor、以下 F E

Tと略す)や光起電力素子などの半導体素子では応答時間や出力電流が十分でないという課題がある。そのため、有機半導体の使用されている分野は現在、非常に限定されており、結晶のシリコン、ガリウムヒ素、非晶性シリコンなどの無機化合物が一般に使用されているのが現状である。

- 5 FET素子において、ソース電極とドレイン電極間に流れる電流が大きいほど好ましいが、その電流は移動度が高いほど大きくなる。例えば、ソース電極とドレイン電極の間に流れる電流がゲート電圧に対して飽和する領域の電流  $I_s$  (飽和電流と呼ぶ) は次式

$$I_s = (\mu C W / 2 D) (V_g - V_{th})^2 \quad (1)$$

- 10 で表される。

ここで、 $\mu$  は移動度、 $C$  はゲート電極上の絶縁体の容量、 $D$  および  $W$  はそれぞれソース電極とドレイン電極間の距離および電極幅である。 $V_g$  はゲート電圧、 $V_{th}$  は飽和電流が流れ始めるゲート電圧である。式 (1) からわかるように半導体素材の移動度  $\mu$  が高いほど、FETの飽和電流は大

15 きくなる。

また、FETの最大動作周波数  $f_m$  は、おおよそ次式で表され、移動度が高いほど、高周波数で駆動が可能となる。

$$f_m = \mu V / 2 \pi D^2 \quad (2)$$

- 20 ここで、 $\mu$  は移動度、 $V$  はソース電極とドレイン電極間の電圧、 $D$  はソース電極とドレイン電極間の距離である。

一方、共役系高分子を用いた有機光起電力素子では、従来の無機半導体と比べて光電変換効率が低いことが最大の課題であり、まだ実用化には至っていない。これは主として有機半導体ではキャリアを捕獲するトラップが形成されやすく、このため生成したキャリアがトラップに捕獲されやす

25 いためキャリアの移動度が遅いこと、および、入射光によって生成された電子と正孔が分離しにくいエキシトンという束縛状態が形成されることが原因である。

本発明は、トランジスタや光起電力素子などの半導体素子を形成する有機半導体素材におけるキャリアの移動度を高める方法、その方法によって

得られた有機半導体素材、および該素材を用いて作製された有機半導体素子を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

5 上記課題を達成するために、本発明は下記の構成からなる。

共役系高分子中にカーボンナノチューブが分散され、カーボンナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し3%以下である有機半導体素材。

カーボンナノチューブが共役系高分子中に分散されてなる有機半導体素材層を有する有機薄膜トランジスタ素子。

10 カーボンナノチューブが共役系高分子中に分散されてなる有機半導体素材層が、光透過性の第1の電極と第2の電極に挟まれた構造を有する有機光起電力素子。

共役系高分子にカーボンナノチューブを分散することによって共役系高分子の移動度を向上させる方法。

15

#### 図面の簡単な説明

第1図は、有機薄膜トランジスタ素子の概略図である。第2図は、楕形電極を示す模式図である。第3図は、光起電力素子の概略図である。第4図は、有機半導体素材の蛍光スペクトルである。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

発明者らは移動度の高い有機半導体素材を創出すべく鋭意検討した結果、本発明に到った。すなわち、本発明者らは共役系高分子にカーボンナノチューブ（以下、CNTと略す）を微量分散することによって、移動度の高い有機半導体素材が得られること、および該有機半導体素材を用いること  
25 によって高性能な有機半導体素子が得られることを見出した。

CNTを高分子媒体中に分散させることにより高分子素材の導電性を上げる方法は、例えば特開平7-102197号公報、特開2000-63726号公報などに開示されている。これらはCNT同士を高分子中で接触させることによっ

て電気の流れる経路を作りだし、それによって高分子に導電性を付与するものである。しかしながらCNTは良導体であるので、この方法では導電性は向上するものの、半導体特性を向上することにならず、本発明の目的に適合しない。

5 一方、本発明は、配合されるCNTが微量であるので、CNT同士が接触することによる導電経路は、ほとんど形成されない。半導体特性を有する高分子中において、結晶子などの界面や非晶領域でキャリアがトラップされることが、移動度の低下の原因になっている。発明者らは、微量のCNTを分散させることによって、高移動度を持つCNTがこのような領域  
10 の橋かけを行い、トラッピングを抑制してキャリアの移動度を上げることを見出した。本発明では媒体として半導体特性を有する共役系高分子が用いられることが必須である。また、CNT同士の接触によって形成される導電経路によって電気伝導を向上させることを目的とするのではないので、CNTの分散量も低く押さえられなければならない。

15 以下、本発明について詳述する。

#### 1. カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブはアーク放電法、化学気相成長法（CVD法）、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、いずれの方法も本発明に使用される。カーボンナノチューブには1枚の炭素膜（グラフフェン・シート）が円筒筒状に巻かれた単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と、2枚以上の複数のグラフフェン・シートが同心円状に巻かれた多層カーボンナノチューブ（MWCNT）とがあるが、本発明にはSWCNTおよびMWCNTのいずれも使用できる。なかでもSWCNTは、同じ体積密度でもMWCNTより表面積が大きいいため、移動度を向上させやすい。  
25 い。

SWCNTやMWCNTを上記の方法で作製する際には、同時にフラーレン、グラファイト、非晶性炭素等が炭素体副生産物として生成され、またニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存する。これらの不純物精製する必要がある。特に、フラーレン等の炭素体副生成物

は、半導体特性に悪影響を与えるので、共役系高分子に含まれる炭素体副生成物の量は、共役系高分子に対して0.03重量%以下が好ましく、0.01重量%以下がより好ましい。

- また、本発明では有機半導体素材層を挟む電極間の短絡を防ぐために、
- 5 短いCNTを使用することが望ましい。本発明で使用されるCNTの平均長さは、好ましくは2  $\mu$ m以下、より好ましくは0.5  $\mu$ m以下である。CNTは一般に紐状に形成されるので、短繊維にカットすることが望ましい。以上の不純物の精製や短繊維へのカットには、硝酸、硫酸などによる酸処理とともに超音波処理が有効であり、またフィルターによる分離を併用することも純度を向上させる上でさらに好ましい。
- 10

- なお、カットしたCNTだけではなく、あらかじめ短繊維状に作製したCNTも本発明により好ましく使用される。このような短繊維状CNTは、例えば、基板上に鉄、コバルトなどの触媒金属を形成し、その表面にCVD法により700～900℃で炭素化合物を熱分解してCNTを気相成長
- 15 させることによって、基板表面に垂直方向に配向した形状で得られる。このようにして作製された短繊維状CNTは、基板から剥ぎ取るなどの方法で取り出すことができる。また、短繊維状CNTはポーラスシリコンのようなポーラスな支持体、アルミナの陽極酸化膜上、ゼオライト化合物などに触媒金属を担持させ、その表面にCNTをCVD法にて成長させることによって
- 20 にも得られる。触媒金属を分子内に含む鉄フタロシアニンのような分子を原料とし、アルゴン/水素のガス流中でCVDを行うことによって基板上にCNTを作製する方法でも、配向した短繊維状のCNTを作製することができる。さらには、SiC単結晶表面にエピタキシャル成長法によって配向した短繊維状CNTを得ることもできる。
- 25 本発明で用いられるCNTの直径は特に限定されないが、1nm以上、100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。

## 2. 共役系高分子

本発明ではCNTとコンポジットを構成する高分子として共役系高分子が用いられる。共役系高分子とは高分子骨格の炭素-炭素の結合が1重結

合と2重結合が交互に連なっている高分子である。共役系高分子には安定状態（外力が加わっていない状態）において螺旋構造を取る螺旋状共役系高分子や、安定状態において螺旋構造を取らず、まっすぐ延びている直鎖状共役系高分子などがあり、いずれも本発明に使用される。螺旋状共役系高分子では分子鎖中で共役鎖がとぎれたり、螺旋構造のため $\pi$ 電子間の重なりが弱まるので、移動度を高めるためには直鎖状共役系高分子が好ましい。なかでも溶剤に可溶な直鎖状共役系高分子が特に好ましく用いられる。

螺旋構造を持つ共役系高分子としては、例えばポリフェニレンビニレン（以下、PPVと呼ぶ）系高分子、ポリチエニレンビニレン（以下、PTVと呼ぶ）系高分子、ポリフェニルアセチレンなどが挙げられる。特に、PPV系高分子およびPTV系高分子が好ましい。

PPV系高分子およびPTV系高分子は、ウィティッヒ反応法、脱ハロゲン化水素法、スルホニウム塩分解法などの合成方法を経由して得ることができる。何れの方法もキシリレンジハライドをスタート原料とし、縮合反応によって重合させ、不必要となった置換基を脱離することによって高分子を得る。一方、主鎖の並び方としてフェニレンの置換基の位置が、p-位、m-位、o-位のものを選ぶことができるが、目的に会わせて出発原料のキシリレンジハライドの種類を、p-キシリレンジハライド、m-キシリレンジハライド、o-キシリレンジハライドに変えて所望の置換基の位置のものを選択する。

螺旋構造を有するPPV系高分子はp-PPVとm-PPVの交互共重合によって得ることができる。例えば、PPVの交互共重合の合成にはビニレン基がm-位にあるm-キシリレンジクロライドを出発原料として用いられる。ビニレン基の構造にはシス体とトランス体のものがあり、合成方法によってシス体とトランス体の生成割合が異なってくるので、所望の構造を得るために最適な合成方法を選ぶ必要がある。好ましくはトランス体を多く得るためにウィティッヒ反応法を用いて合成される。この出発原料から中間生成物のm-キシリレンービスー（トリフェニルホスホニウムクロライド）を合成し、次いでこの中間生成物と、テレフタルアルデヒ



ドを溶媒に溶解させることにより p-フェニレンビニレンと m-フェニレンビニレンからなる交互共重合体を得られる。

同様に、螺旋構造を有する PTV 系高分子は p-PTV と m-PTV の交互共重合によって得ることができる。

- 5     ポリフェニルアセチレンはトルエン溶媒中で触媒（6 塩化タングステン／テトラフェニル錫）を用いて合成される。

直鎖状の共役系高分子としてはポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子、ポリアニリン系高分子、ポリアセチレン系高分子、ポリ-p-フェニレン系高分子、ポリ-p-フェニレンビニレン系高分子、ポリチエニレンビニレン系高分子などが挙げられる。

- 上記の高分子のなかでも本発明には、ポリチオフェン系高分子、ポリ-p-フェニレンビニレン系高分子、ポリ-p-チエニレンビニレン系高分子が好ましく使用される。特に、ポリチオフェン系高分子が好ましい。ポリチオフェン系高分子とはポリ-p-チオフェン骨格を持つ高分子であり、
- 15     側鎖が付いた構造を有するものも含む。具体的にはポリ-3-メチルチオフェン、ポリ-3-ブチルチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリ-3-オクチルチオフェン、ポリ-3-デシルチオフェンなどのポリ-3-アルキルチオフェン、ポリ-3-メトキシチオフェン、ポリ-3-エトキシチオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシチオフェン、などのポリ-
- 20     3-アルコキシチオフェンおよびポリ-3-メトキシ-4-メチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシ-4-メチルチオフェン、などのポリ-3-アルコキシ-4-アルキルチオフェンが挙げられる。

- ポリ-p-フェニレンビニレン系高分子とは、ポリ-p-フェニレンビニレン骨格を持つ高分子であり、フェニレン環および／またはビニレン基
- 25     に置換基が付加していてもよい。特にフェニレン環の 2, 5 位に置換が付加したものが好ましく用いられる。例えば、ポリ(2-メトキシ-5-ドデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3', 7'-ジメチルオクチルオキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ-p-フェニレンビニレン)、

ポリ（２，５－ビスオクチルオキシ－ｐ－フェニレンビニレン）などが挙げられる。

また、本発明の共役系高分子とは必ずしも高分子量である必要はなく、オリゴマであっても良い。

### 5      3. 有機半導体素材の製造方法

上記の共役系高分子とCNTを適切な溶媒に混合して、有機半導体素材溶液を調製する。溶媒としてはメタノール、トルエン、キシレン、クロロホルムなど共役系高分子またはその中間体が可溶なものが好ましく使用される。

10      一般にSWCNTは製造された状態では束状に凝集しているが、SWCNTがこの束状態から解かれて分散されることが移動度を向上させる上で好ましい。一般にCNTを高分子に分散させる場合には、CNTに官能基を付加させる等の方法により化学修飾を施すことによって分散性を付与している。しかし、CNTに化学修飾を施すとCNTを構成する $\pi$ 共役系が  
15      破壊されやすいので、CNT本来の特性が損なわれるという問題がある。一方、本発明では、共役系高分子を用いてCNTを分散させるので、このような化学修飾を特に施さなくても分散が可能であるという利点がある。

上記の共役系高分子は溶液状態でCNTを良好に分散させるとともに、特にSWCNTの場合では束状に凝集したCNTを解きながら分散させる  
20      という効果も備えている。

また、CNTを良好に分散させるために、溶液に超音波を照射すること  
も有効である。特に、超音波を数回に分けて照射することが、より好ましい。例えば、溶媒にCNTを加え、超音波破碎機で強め（約250W）の  
超音波を約30分間照射する。この時には共役系高分子は混入させないか、  
25      もしくは、少量（CNTと同量程度）の共役系高分子を混入させる。共役系高分子を最初から全部混入させないのは、超音波破碎機による共役系高分子の劣化を抑制するためである。次にこのCNT分散溶液に所定量の共役系高分子を加え、さらに弱め（約120W）の超音波を約30分間照射する。得られた分散液を冷蔵庫中に1日程度放置した後、再び超音波洗浄

機（約 120 W）で約 30 分間超音波を照射する。このようにすることにより、CNT が極めて良好に分散された有機半導体素材溶液を調製することができる。

5 本発明の有機半導体素材において使用される CNT の量は、共役系高分子に対して重量分率で 3 % 以下の範囲である。CNT の量は、共役系高分子に対して、重量分率で 0.01 % 以上であることが好ましく、0.1 % 以上であることがより好ましい。重量分率は、より好ましくは 0.1 % 以上、3 % 以下であり、特に好ましくは 0.1 % 以上 1 % 以下である。この範囲の CNT の添加によって、共役系高分子の移動度を大きく増大させる  
10 ことができる。高分子間または結晶子などのドメインの間をキャリアが移動するに際し、高分子間やドメイン間の構造の乱れによってキャリアがトラップされたり、散乱されるため、外部に観測される移動度は、本来高分子が有する移動度より大きく低下している。本発明の、CNT を適度に含む有機半導体素材では、高分子間やドメイン間を移動度の高い CNT が橋渡しするため、高移動度が得られると考えられる。  
15

しかし、3 % を越えて CNT を混合すると、CNT 同士が接触する割合が増え、CNT-高分子コンポジットの導電性が急激に増加して金属状態に近づいてしまうため、半導体として利用することができない。一方、CNT の重量分率が 0.01 % より少ないと移動度を向上させる効果が少なくなる。  
20

特に光起電力素子用の有機半導体素材として用いる場合は、励起光により生成する該コンポジットの蛍光スペクトルの最大強度  $P_1$  と、CNT を含まない前記共役系高分子の蛍光スペクトルの最大強度  $P_0$  との蛍光強度比率（ $P_1/P_0$ ）が 0.5 以下となる重量分率で CNT が共役系高分子に  
25 含まれることが好ましい。ただし、上記の蛍光強度比率の測定に際して、比較すべき  $P_1$  と  $P_0$  を測定する試料の厚みは同じ一定の厚みで行う。なお、より好ましい重量分率は、蛍光強度比率（ $P_1/P_0$ ）が 0.2 以下となる重量分率である。さらに好ましい重量分率は、蛍光強度比率（ $P_1/P_0$ ）が 0.1 以下となる重量分率である。

このようなCNTの添加による蛍光の減少は、励起光により生じた電子と正孔がエキシトンを形成する割合が減少しているためである。すなわち、蛍光の減少は分散したCNTが励起光より生成した電子および正孔を効率よく分離していることを示しており、より有効に起電力が発生していることを示唆している。

#### 4. 移動度の測定

有機半導体素材におけるキャリアの移動度は以下のようにして求められる。すなわち、先ずガラス基板に第1の電極となる金属層（白金、金など）をスパッタリングで形成した後、この金属層表面上に有機半導体素材をスピナーを用いて塗布する。次に、この塗布膜表面に第2の電極となる金属薄膜をスパッタリングにより形成する。第1と第2の電極間に電圧V（ボルト）を印加し、その時の電流I（アンペア）を求める。電圧Vを増して行くと電流IがVに比例するオーミックな挙動から、下式（3）のようにVの2乗に比例する空間電荷制限電流の領域に入る。

$$I = 9 \epsilon \epsilon_0 \mu V^2 / 8 d^3 \quad (3)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率（ファラド/cm）、 $\epsilon$ は有機半導体素材の比誘電率、 $\mu$ は移動度（cm<sup>2</sup>/（ボルト・秒））、dは塗布膜の厚み（cm）である。このV<sup>2</sup>に比例する領域で式（3）から移動度 $\mu$ が算出される。なお、FETの電流特性を示す式（1）を用いて、FET特性から移動度を求めることもできる。

半導体素子として優れた性能を発揮するためには、半導体素材の移動度は10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/（ボルト・秒）以上が好ましい。移動度は、より好ましくは10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/（ボルト・秒）以上、特に好ましくは10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>/（ボルト・秒）以上である。

#### 5. TFT作製方法

上記の有機半導体素材を用いた薄膜トランジスタの製造方法をFETを例にして説明する。先ず、n<sup>++</sup>シリコンウエハーをゲート電極とし、該ウエハー上に形成されたSiO<sub>2</sub>膜を誘電体層として使用する。次にSiO<sub>2</sub>膜上にソース電極とドレイン電極と形成するため、先ず薄いチタンの薄層、

続いて金の膜をスパッタリング法で形成する。ソース電極とドレイン電極のパターニングはリソグラフィー法によって行われる。あるいは、マスクを使用してスパッタリングにより電極パターンを直接形成することも可能である。ソース電極とドレイン電極との間の距離は一般には10～20  $\mu$ m、電極幅は10 mm程度であるが、要求されるFET特性によって変わってもよい。

次に、前述の方法で得られた有機半導体素材の溶液を上記のウェハー上に塗布してスピナー法により薄膜を作製した後、熱処理を行って電極上に有機半導体素材層を形成する。次に上記のゲート電極、ソース電極およびドレイン電極からそれぞれリード線を取り出してFET素子が作製される。なおFET特性の評価は、例えばヒューレット・パッカード社製ピコアンメーター／ボルテージソースを用い、ゲート電圧を変えながらソース、ドレイン間の電圧－電流特性を測定する。

#### 6. 蛍光強度の測定方法

上記の方法で調整された有機半導体素材溶液をガラス基板に塗布して均一な膜厚の有機半導体素材層を形成する。次に、この有機半導体素材層の光吸収スペクトルを分光光度計で測定することによって吸収極大を示す波長領域を求める。蛍光分光光度計を用いて、上記有機半導体素材層をこの波長領域にある一定の波長で励起して、発光する蛍光の強度スペクトルを測定する。

#### 7. 光起電力素子の作製方法と評価方法

本発明の光起電力素子は、前記有機半導体素材層の一方の面に光透過性の第1の電極、他方の面に第2の電極を有するものである。光透過性の第1の電極の透過性は有機半導体素材層に入射光が透過して起電力が発生する程度であれば特に限定されるものではない。電極薄膜の厚みは光透過性と導電性とを有する範囲であればよく、電極素材によって異なるが、20 nmから300 nmの範囲が好ましい。第2の電極は必ずしも透明性は必要ではなく、従って厚みも限定されない。

電極材料としては、第1および第2の電極のいずれか一方には、仕事関

数の小さな導電性素材、もう一方には仕事関数の大きな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の小さな導電性素材としてはアルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的にはリチウム、マグネシウム、カルシウムなどが使用される。また、錫やアルミニウムも好ましく用いられる。さらにまた、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる電極も好ましく用いられる。もう一方の仕事関数の大きな導電性素材としては金、白金、クロム、ニッケル、インジウム・錫酸化物などが好ましく用いられる。

必要に応じて素子の耐湿性、耐候性などの耐久性を上げるために光起電力素子を保護膜で覆うことも可能である。

- 10 上記の有機半導体素材を用いた光起電力素子の製造方法を説明する。先ず、スパッタリング装置を用いて、ガラス基板上に酸化インジウムまたは金により、第2の電極膜を作製する。次に、この電極上にスピナーなどを用いて上述の方法で調製した有機半導体素材溶液を塗布して均一な膜厚の有機半導体素材層を形成する。有機半導体素材層の厚みは1  $\mu$ mから50
- 15 nmが好ましい。次に、該有機半導体素材層の上に、第1の電極として、できるだけ光が透過するように薄い金属アルミニウム薄膜をスパッタリングで形成する。

- このようにして作製された光起電力素子をシールドボックス中に置き、先ず暗状態で電圧を印加しながら電圧－電流特性を測定する。次に、該シールドボックス中にあらかじめ設置されていた光照射光源を灯して、光起電力素子に光照射しながら電圧－電流特性（明電流特性）を測定する。
- 20

以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。もつとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

- 25 まず、予め硫酸／硝酸中で処理することによってカットしたSWCNT（単層カーボンナノチューブ：サイエンスラボラトリーズ製、純度98%）を100 mLのフラスコ中に0.6 mg入れ、クロロホルム30 mLと共役系高分子としてポリ－3－ヘキシルチオフェン（アルドリッチ製、分子量：Mw 20000、以下P3HTと略す）を0.6 mgを加え、超音波

破砕機（250W）を用いて30分間超音波を照射した。次に、得られた分散液を1mL取り、そこにP3HTを20mg（P3HTに対するCNTの割合：0.1重量%）加えて超音波洗浄機（120W）で30分間超音波を照射した。得られた分散液を冷蔵庫中に1日放置した後、再び超音波洗浄機（120W）で30分間超音波を照射することによって、透明で均一な溶液を得た。

得られた有機半導体素材溶液（高分子に対するCNTの比率0.1重量%）を0.3mL取り出し、対向した2つの櫛形電極（電極間隔：10 $\mu$ m）が形成されたガラス基板上に塗布して塗膜を作製した。ここで、櫛形電極とは、図2に示すような電極である。このように電極を配置することにより、正確な測定ができる。この対向した2つの櫛形電極の間に電圧を印加しながら、塗布膜の電圧－電流特性を測定した。電圧－電流特性の測定結果を前記式（3）に適用して計算したところ、移動度は $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。なお、有機半導体素材の比誘電率 $\epsilon$ は、5として計算した。

一方、CNTを含まないポリ－3－ヘキシルチオフェンのみを上記と同様の方法で測定したところ、移動度は $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。この結果から、CNTの分散により約40倍の移動度の向上が見られた。

## 20 実施例2

螺旋状共役系高分子として、PPV系高分子であるポリ（m－フェニレンビニレン－co－2，5－ジオクトキシ－p－フェニレンビニレン（以下PmPVと略す）の合成を以下の方法で行った。まず、ヒドロキノンを出発原料とし、アリカリ存在下エタノール中で2.1等量のオクチルブロマイドと反応させ、ジオクトキシベンゼンを得た。次いで25% HBr 酢酸溶液中で6等量のパラホルムアルデヒドと反応させることでプロモメチル化し、メタノールで洗浄して、2，5－ジオクトキシ－p－ジキシリレンブロマイドを得た。さらにN，N－ジメチルホルムアミド中で2.2等量のトリフェニルフォスフィンと150℃で反応させ、生成した白色の沈

殿物をN, N-ジメチルホルムアミドで3回、エチルエーテルで1回洗浄し、減圧乾燥することで、中間生成物の2, 5-ジオクトキシ-p-キシリレン-ビス- (トリフェニルホスホニウムブロマイド) を得た。次いでこの中間生成物104.4 g (Fw 1044、0.1モル) と、イソフタルアルデヒド14.7 g (Fw 134、0.11モル) をエタノール640 mLに溶解させ、リチウムエトキシド/エタノール溶液 (粒状リチウム1.75 gをエタノール500 mLに溶解させたもの) を室温で1時間かけて滴下した後、4時間反応させ、黄色沈殿物を得た。次いでこの黄色沈殿物を、蒸留水40 mL/エタノール100 mL混合溶媒で2回、エタノール150 mLで1回洗浄した後、60℃で減圧乾燥させて40.2 g (収率87%) の黄色の反応物を得た。該反応物を赤外分光分析法によって分析した結果、PmPVであることを確認した。

多層CNT (MWCNT) と単層CNT (SWCNT) とからなるCNTを硝酸と硫酸による酸処理、および超音波洗浄器による超音波処理を20時間行うことで、不純物の精製とCNTの短繊維へのカットを行った。上記の方法で合成されたPmPVをトルエン溶媒中に $10^{-3}$ モル濃度で溶解させ、上記の短繊維化したCNTをPmPVに対し重量分率で1%混合して、透明で均一な有機半導体素材溶液を調製した。

該溶液に対し超音波洗浄機で超音波を照射した後、1日程度放置してスピナー塗布用の塗液を得た。予め蒸着によりアルミニウム電極 (電極1) を作製したガラス基板上にこの塗液をスピナーで塗布し、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚の塗布膜を形成した。さらにこの塗布膜上に蒸着によりアルミニウム電極 (電極2) を形成した。電極1と電極2の間に電圧を印加することにより電圧-電流特性を測定し、前記式(3)に適用して計算することにより移動度を求める。

この有機半導体素材の移動度は、有機半導体素材の比誘電率 $\epsilon = 5$ として計算した場合、約 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と推定される。

また、CNTを混入させない、PmPVのみの塗布膜の移動度は、約 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と推定される。



## 実施例 3

図 1 に示すような薄膜トランジスタ (T F T) を以下のような手順で作製した。まず、 $n^{++}$ シリコンウエハー 50 をゲート電極基板 60 とし、該ウエハー上に形成された  $S i O_2$  膜 40 を誘電体層として使用した。次に

5  $S i O_2$  膜 40 上にソース電極とドレイン電極とを形成するため、先ずチタンの薄膜、続いて金の膜をスパッタリング法で形成した。リソグラフィ法によるパターンニングにより、櫛形のソース電極 30 およびドレイン電極 20 を形成した。ソース電極 30 とドレイン電極 20 どの間の距離は  $20 \mu m$ 、電極幅は  $500 nm$  とした。次に実施例 1 で調製した有機半導体

10 素材溶液を上記の電極基板 60 にのせてスピナー法により薄膜を作製することにより、有機半導体素材層 10 を電極上に形成した。上記のゲート電極 60、ソース電極 30 およびドレイン電極 20 からそれぞれリード線 61、31、21 を取り出して T F T 素子が作製された。T F T 特性の評価はヒューレット・パッカード社製ピコアンメーター／ボルテージソースを

15 用いて測定した。ソース電極とドレイン電極の間の電圧を 10 ボルトとし、ゲート電圧をプラス 30 としたときのソース電極とドレイン電極間の電流は  $100 nA$  であった。また、ゲート電圧をマイナス 30 としたときの、ソース電極とドレイン電極間の電流は  $1500 nA$  であった。すなわち、ゲート電圧をプラス 30 からマイナス 30 まで変化させた場合の、電流比

20 率は 15 であった。

## 比較例 1

スピナー塗布用の塗液として CNT を含まないポリ-3-ヘキシルチオフェン溶液を用いた以外は、実施例 3 と全く同様な方法で T F T 素子を作製し、T F T 特性を測定した。この場合、ゲート電圧をプラス 30 とした

25 ときのソース電極とドレイン電極間の電流は  $6 nA$  であった。また、ゲート電圧をマイナス 30 に変えた時の、ソース電極とドレイン電極間の電流は  $19 nA$  であった。電流の値は、ともに低く、また電流比率も約 3 と低かった。

## 比較例 2

CNTの重量分率1重量%を8重量%に変えた以外は実施例3と同様の方法でTF T素子を作製した場合、CNT同士が接触して、電極間が短絡してしまい、電導度は高いものの、TF Tの機能は発現しない。

#### 実施例 4

5       まず、100 mLのフラスコの中にSWCNT（サイエンスラボラトリーズ製、純度95%）を1 mg入れ、クロロホルム50 mLを加え、超音波洗浄機を用いて1時間分散した。次に、共役系高分子としてポリ-3-ヘキシルチオフェン（アルドリッチ製、分子量： $M_w$  20000）を1 g加えて、さらに超音波で5時間分散し、有機半導体素材溶液（高分子に対するCNTの比率0.1重量%）を得た。次に、対向した2つの櫛形電極（電極間隔：20  $\mu$ m）が形成されたガラス基板上に前記の溶液をスピナーを用いて塗布し、塗膜を作製した。櫛形電極間に5ボルトの電圧を印加するとともに、照射強度約10 mW/ $\text{cm}^2$ の白色光源で光照射をした場合の光電流を測定した。この時の光電流は330  $\mu$ Aであった。

15       一方、CNTを含まないポリ-3-ヘキシルチオフェンのみの塗布膜について上記と全く同一の条件で光電流を測定したところ、光電流は1.1  $\mu$ Aであった。すなわち、0.1重量%のCNTの分散によって、光電流が30倍増加した。

光電流は、光起電力素子の性能を反映する特性であり、0.1重量%のCNTの分散によって、光起電力素子の性能も大幅に向上すると予測される。

次に、上記の有機半導体素材を用いて、図3に示すような光起電力素子を作成する方法について説明する。ガラス基板7上に、光透過性の第1の電極として、3 mm  $\times$  30 mmストライプ状の酸化インジウム層6を100 nmの厚みで、マスクを用いてスパッタリング法により形成する。次に、この基板上に前記の有機半導体素材溶液をスピナーを用いて塗布し、0.2  $\mu$ m厚みの塗布膜3を形成する。その後、該塗布膜上に、第2の電極として、3 mm  $\times$  30 mmストライプ状のアルミニウム層2を40 nmの厚さでスパッタリングにより形成する。この時には、酸化インジウム層と直

交するようにマスクを配置してアルミニウム層を形成する。これら上下の電極からリード線 4、5 を取り出して、光電変換素子を作製する。

この光電変換素子の酸化インジウム層側から入射光 1 を照射しながら、ヒューレット・パッカード社製ボルテージソース／ピコアンメーターを用いて電圧電流特性を測定する。顕微鏡用の白色光源を用い、照射強度  $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$  で光を照射した場合の短絡電流は約  $4 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 、解放電圧は約  $0.5 \text{ V}$  と予測される。

ポリ－3－ヘキシルチオフェンに CNT を分散しなかった場合は、光照射時の短絡電流は約  $30 \text{ nA} / \text{cm}^2$ 、解放電圧は約  $0.3 \text{ V}$  と予測される。CNT を分散しすることにより光照射時の短絡電流が 100 倍以上になる。

なお、ポリ－3－ヘキシルチオフェンの代わりにポリ（2－メトキシ－5－（3′，7′－ジメチルオクチルオキシ）－p－フェニレンビニレン）（アルドリッチ製）を用いた場合は、短絡電流は約  $9 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 、解放電圧は  $0.4 \text{ V}$  と予測される。

また、上記の有機半導体素材の蛍光強度を評価は、以下のように行った。有機半導体素材溶液をガラス基板に滴下し、スピナーを用いて  $720 \text{ nm}$  厚みの薄膜を形成した。また、比較のために CNT を含まないポリ－3－ヘキシルチオフェンのみの薄膜も同様の方法でガラス基板上に作製した。これらの薄膜に  $450 \text{ nm}$  の励起光を照射し、蛍光スペクトルを測定した結果を図 4 に示す。図 4 から、 $0.1$  重量％ CNT を含む場合の蛍光強度が、CNT を含まない場合と比較して  $50\%$  以下になっていることがわかる。このことから、励起光より生成した電子および正孔が効率よく分離され、有効に起電力が発生していることが示唆される。

## 25 実施例 5

SWCNT の割合が  $1$  重量％である以外は実施例 4 と全く同様にして溶液を調整し、蛍光強度を測定した。その結果、CNT を含まない場合と比較して蛍光強度が  $16\%$  以下になった。このことから、励起光より生成した電子および正孔が効率よく分離され、有効に起電力が発生することが示

唆される。

#### 産業上の利用可能性

- 本発明により、キャリア移動度の高い有機半導体素材を工業的に供給する  
5 ことができる。また、本発明の有機半導体素材を使用することにより、  
高性能な有機半導体素子を得ることが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 共役系高分子中にカーボンナノチューブが分散され、カーボンナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し3%以下である有機半導体素材。
- 5 2. カーボンナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し0.1%以上、3%以下である請求の範囲第1項に記載の有機半導体素材。
3. 共役系高分子が直鎖状共役系高分子である請求の範囲第1項に記載の有機半導体素材。
4. 共役系高分子がポリチオフェン系高分子、ポリフェニレンビニレン系
- 10 高分子およびポリチエニレンビニレン系高分子よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の有機半導体素材。
5. カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである請求の範囲第1項に記載の有機半導体素材。
6. 有機半導体素材の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上である請求
- 15 の範囲第1項に記載の有機半導体素材。
7. 請求の範囲第1項に記載の有機半導体素材を用いた有機半導体素子。
8. 有機半導体素子が有機薄膜トランジスタ素子である請求の範囲第7項に記載の有機半導体素子。
9. 有機半導体素子が有機光起電力素子である請求の範囲第7項に記載の
- 20 有機半導体素子。
10. カーボンナノチューブが共役系高分子中に分散されてなる有機半導体素材層を有する有機薄膜トランジスタ素子。
11. カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである請求の範囲第10項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。
- 25 12. 有機半導体素材層におけるカーボンナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し3%以下である請求の範囲第10項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。
13. 有機半導体素材層におけるカーボンナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し0.1%以上、3%以下である請求の範囲第10項に記載

の有機薄膜トランジスタ素子。

14. 有機半導体素材層の移動度が  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  以上である請求の範囲第10項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

15. カarbonナノチューブが共役系高分子中に分散されてなる有機半導体素材層が、光透過性の第1の電極と第2の電極に挟まれた構造を有する有機光起電力素子。

16. カarbonナノチューブが単層カarbonナノチューブである請求の範囲第15項に記載の有機光起電力素子。

10. 17. 有機半導体素材層におけるカarbonナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し3%以下である請求の範囲第15項に記載の有機光起電力素子。

18. 有機半導体素材層におけるカarbonナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し0.1%以上、3%以下である請求の範囲第15項に記載の有機光起電力素子。

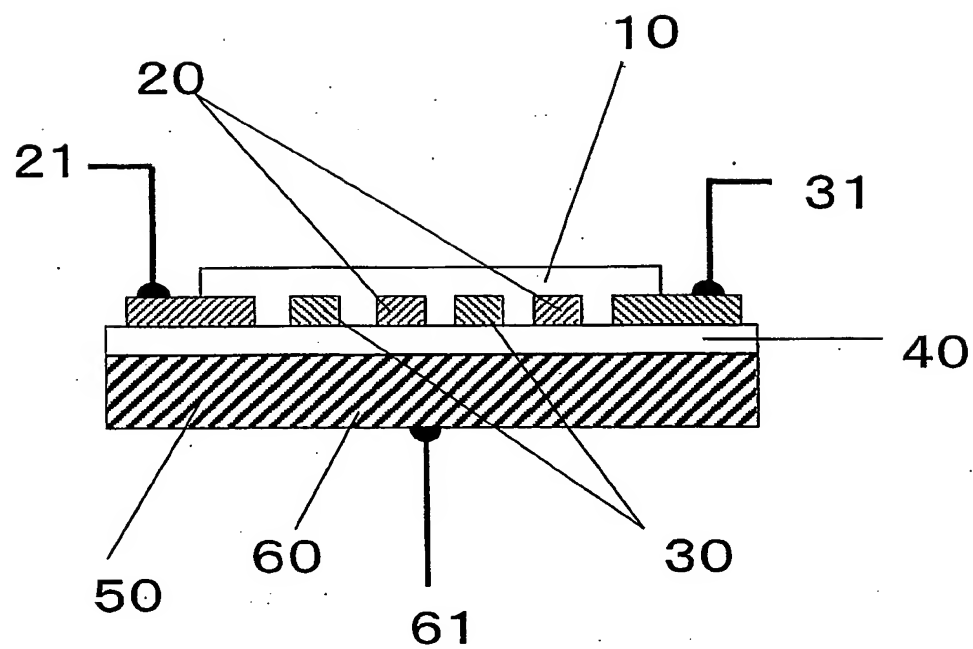
15. 19. 有機半導体素材層におけるカarbonナノチューブの含有量が、励起光により生成する該有機半導体素材層の蛍光スペクトルの最大強度  $P_1$  と、カarbonナノチューブを含まない前記共役系高分子の蛍光スペクトルの最大強度  $P_0$  との蛍光強度比率 ( $P_1/P_0$ ) が0.5以下となる含有量である請求の範囲第15項に記載の有機光起電力素子。

20. 20. 共役系高分子にカarbonナノチューブを分散することによって共役系高分子の移動度を向上させる方法。

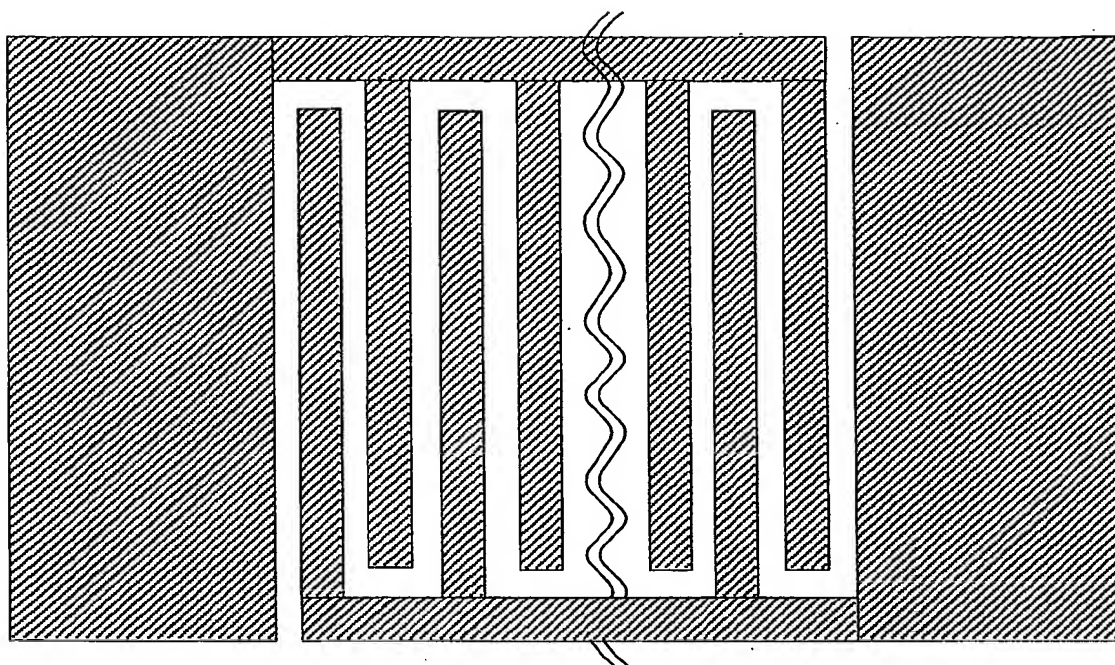
21. カarbonナノチューブが単層カarbonナノチューブである請求の範囲第20項に記載の共役系高分子の移動度を向上させる方法。

25. 22. 分散するカarbonナノチューブの重量分率が共役系高分子に対し3%以下である請求の範囲第20項に記載の共役系高分子の移動度を向上させる方法。

第1図

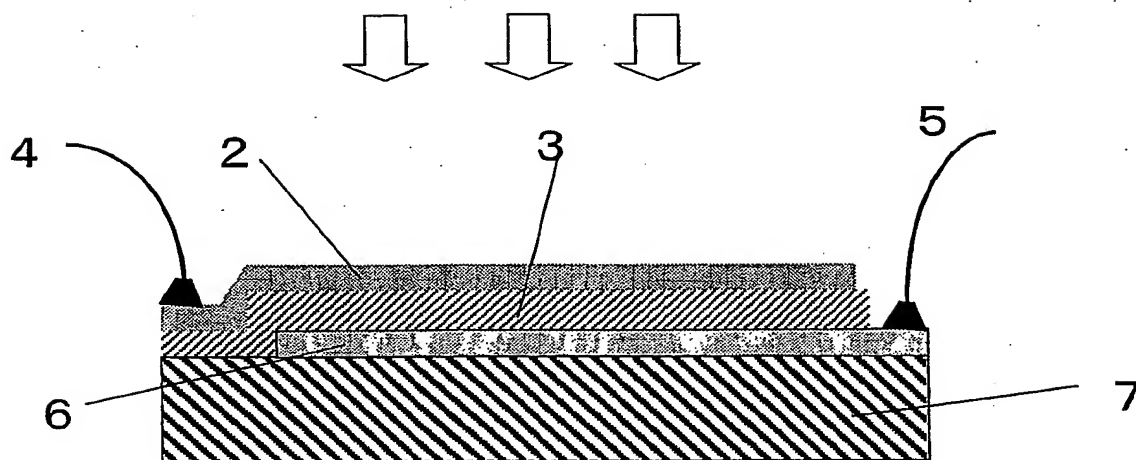


第2図

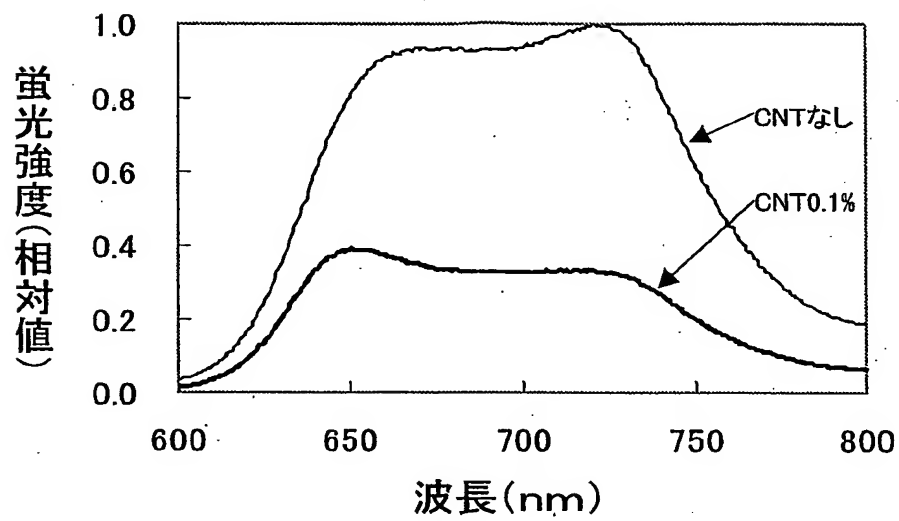




第3図



第4図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09851

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L101/00, C08L65/00, C08K3/04, H01L31/04, H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01L31/04, H01L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-263916 A (Fujitsu Ltd.), 28 September, 1999 (28.09.99), Claims; examples (Family: none)	1-22
A	JP 2001-30200 A (NEC Corp.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims; examples (Family: none)	1-22
A	JP 2001-98160 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; examples (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 December, 2002 (19.12.02)Date of mailing of the international search report  
14 January, 2003 (14.01.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-329413 A (Aventis Research & Technologies GmbH. & Co. KG), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims; examples & WO 99/50922 A1 & EP 1068647 A1	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08L65/00, C08K3/04, H01L31/04,  
H01L51/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01L31/04,  
H01L51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-263916 A (富士通株式会社) 1999. 0 9. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2001-30200 A (日本電気株式会社) 2001. 02. 06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 12. 02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

(印)

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-98160 A (住友ベークライト株式会社) 2001.04.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 11-329413 A (アヴェンティス・リサーチ・ウント・テクノロジーズ・ゲーエムベーハー・ウント・コー・カーゲー) 1999.11.30, 特許請求の範囲、実施例 & WO 99/50922 A1 & EP 1068647 A1	1-22